

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00336

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C23C 14/06, 14/48

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C23C 14/06, 14/14, 14/16, 14/48

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 5503912A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) Apr. 2, 1996	1-15
A	GB 2197346A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 18 May 1988	1-15
A	US 5700551A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) Dec.23, 1997	1-15
A	RU 2065505C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "МОТОРО- СТРОИТЕЛЬ") 20.08.1996	1-15

☐ следующие документы указаны в продолжении графы С.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, но опубликованный на дату
международной подачи или после нее

O документ, относящийся к устному раскрытию, экспози-
рованию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной по-
дачи, но после даты испрашиваемого приоритета
и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты
приоритета и приведенный для понимания изобретения

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету
поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Y документ, порочащий изобретательский уровень в соче-
тании с одним или несколькими документами той же
категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного
поиска: 18 апреля 2000 (18.04.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске:
27 апреля 2000 (27.04.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Федеральный институт промышленной
собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

И. Пойменова

Телефон № (095)240-25-91

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
22 февраля 2001 (22.02.2001)

РСТ

(10) Номер международной публикации:
WO 01/12872 A1

(51) Международная классификация изобретения⁷:
C23C 14/06, 14/48

(21) Номер международной заявки: PCT/RU99/00336

(22) Дата международной подачи:
14 сентября 1999 (14.09.1999)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
99118131 16 августа 1999 (16.08.1999) RU

(71) Заявители и

(72) Изобретатели: ПАДЕРОВ Анатолий Николаевич
[RU/RU]; 620055 Екатеринбург, ул. Сони Морозовой, д. 190, кв. 29 (RU) [PADEROV, Anatoly Nikolaevich, Ekaterinburg (RU)] ВЕКСЛЕР Юрий Генрихович [RU/RU]; 620100 Екатеринбург, ул. Тверитина, д. 11, кв. 39 (RU) [VEXLER, Jury Genrikhovich, Ekaterinburg (RU)].

(74) Агент: ДЕМЕНТЬЕВ Владимир Николаевич;
119034 Москва, Пречистенский пер., д. 14, стр.1
(RU) [DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich, Moscow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): CA, US.

(84) Указанные государства (регионально): евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),

Опубликована

С отчётом о международном поиске.
С изменённой формулой изобретения.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.



WO 01/12872 A1

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITION OF WEAR-RESISTANT COATINGS AND FOR INCREASING THE LIFESPAN OF PARTS

(54) Название изобретения: СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ И ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ

(57) Abstract: The invention relates to metallurgy and mechanical engineering and in particular to a method directed at increasing the lifespan and the reliability of the parts of machines and at repairing such parts by depositing coatings on active surfaces then by processing such surfaces. According to the invention, a coating made up of several microlayers is deposited on the erosion- and corrosion-resistant parts, whereby each microlayer includes one or several elements from the group of transition metals, solid solutions or interstitial phases containing these metals. One or more layers are implanted with nonmetal high energy ions, whereby such implantation causes changes in the structure and the composition of the deposited layer and provides high operational performance. After the deposition of the coating, the surface of the part is processed by vibrations, by means of microballs, in order to ensure a better distribution of residual stresses. The method makes it possible to deposit coatings having a high wear and corrosion resistance and to maintain on a sufficient level the fatigue-related properties of the parts such as, notably, the compressor blades of gas turbines.

[Продолжение на след. странице]

5

**Способ нанесения износостойких покрытий и повышения
долговечности деталей.**

Область техники.

10

Настоящее изобретение относится к области металлургии и машиностроения, а именно к разработке способов повышения долговечности и надежности деталей машин, а также обеспечению ремонта и восстановления свойств деталей, в частности, к лопаткам газовых турбин, и преимущественно лопаток компрессоров авиационных двигателей путем

15 нанесения покрытий на металлические поверхности.

Предшествующий уровень техники.

20

Самолеты и вертолеты с газотурбинными двигателями часто эксплуатируются в условиях значительной запыленности воздушного потока, а также высокой влажности морской среды с агрессивными компонентами коррозионной активности. Такие условия работы приводят к воздушно-абразивной эрозии и коррозии деталей авиадвигателей, особенно

25 лопаток компрессоров. Происходит изменение геометрических размеров лопаток, снижение эксплуатационных характеристик, потеря мощности, увеличение расхода топлива и значительный рост расходов на техническое обслуживание и ремонт двигателей. Применение пылезащитных устройств для предотвращения таких процессов недостаточно эффективно.

30

Изношенные лопатки обычно восстанавливаются путем полировки кромки профиля, или заменяются новыми. Так как лопатки компрессоров изготавливают из сплавов на основе титана или высоколегированных

сталей, которые имеют высокую стоимость и трудно обрабатываются, то ремонт двигателей становится очень дорогим.

Известен способ нанесения покрытий, устойчивых к эрозии и коррозии (Патент США № 49045420 от 27.02.1990г., пересмотренный под
5 № Re 34173 от 02.02.1993 г. для Midwest Research Technologies Inc), который описывает покрытие, состоящее из множества чередующихся металлических и керамических слоев. Два материала, выбранные для этих слоев имеют дополняющие друг друга характеристики сопротивления износу - один из них пластичен, а другой тверд и хрупок. Предпочтительно
10 используют радио-частотное распыление для нанесения покрытия, так как оно не вызывает чрезмерного нагрева, который может оказаться неприемлемым для детали, на которую нанесено покрытие.

Также известны патенты РФ (№ 2061090, БИ №15, 1996, и № 2106429, БИ № 7, 1998) в которых описаны методы нанесения
15 многослойных покрытий на детали и инструмент, в том числе из переходных металлов, а в качестве адгезионного слоя перед нанесением покрытия предлагается нанесение циркония, или между слоями металлов предлагается нанесение оксидов металла.

Известен также способ осаждения тонких пленок CN_x с
20 имплантацией ионов азота из плазмы (Патент США № 5580429 от 03.12.1996 г. для Северо-Восточного Университета). В нем описан вакуумный дуговой источник с системой плазменно-ионной имплантации для нанесения тонких покрытий на подложки. Как катодные, так и анодные вакуумные дуговые источники (CAVAD) используются для
25 создания плазмы твердых материалов катода или анода в катодной или анодной дуге, соответственно. Газы, например, водород или азот могут находиться в пленках путем создания фоновой плазмы (плазмы заднего плана) требуемого газа с использованием энергии RF, термоионной эмиссии или последующей ионизации газа, проходящего через дугу или вокруг
30 субстрата. Применяются высокие отрицательные импульсы для извлечения ионов и обеспечения их необходимой энергией при образовании тонкой пленки с целью получения требуемого покрытия с переменным соотношением углерод/азот.

Известен также способ (Патент РФ № 2062818 БИ №18 от 27.06.96) нанесения металлосодержащих покрытий на крупноразмерные подложки в вакууме, включающий очистку подложки пучком ионов инертного газа и нанесение металлосодержащего покрытия на подложку катодным
5 распылением в разряде инертного газа при одновременной бомбардировке подложки пучком ионов инертного газа, который формируется ускорителем с замкнутым дрейфом электронов и энергии ионов инертного газа 50-150 эВ, который является наиболее близким по технической сущности к предполагаемому изобретению.

10 Однако, патенты США № 4904542, № 5580429 и патенты РФ № 2062818, №2061090 и №2106429 не рассматривают вопросы долговечности и износостойкости деталей, и особенно поверхности лопаток авиационных двигателей, к которым предъявляется определенный комплекс различных
15 требований по износостойкости, коррозионной стойкости, сохранению уровня механических, и особенно усталостных свойств. Следовательно, существует необходимость повышения эрозионной и коррозионной стойкости и, следовательно, надежности и долговечности деталей различных машин, приборов и оборудования и, особенно, лопаток компрессоров газотурбинных двигателей, с использованием вакуумно-
20 плазменных технологий и ионной имплантации.

Раскрытие изобретения.

Целью данного изобретения является создание такого способа
25 нанесения покрытия на металлические поверхности, в частности на детали машин, паровых и газовых турбин, а еще более конкретно - на лопатки компрессора авиационного двигателя, который обеспечивал бы повышенное сопротивление эрозии, коррозии и сохранял достаточный уровень механических свойств, главным образом, усталости.

30 Еще одной целью изобретения является восстановление размеров деталей, поврежденных эрозией или коррозией, в частности профиля лопатки компрессора авиадвигателя до исходной геометрической формы и качества поверхности.

Поставленные цели достигаются тем, что наносится многослойное покрытие, как минимум трех или четырехслойное при определенном соотношении толщины и состава микрослоев. Под термином "микрослой" в
5 данной заявке подразумевается слой чистого металла, многокомпонентных сплавов замещения или внедрения неметаллических атомов в этих металлах, или фаз внедрения на основе этих металлов, т.е. их карбиды, нитриды, бориды или сложные соединения этих фаз- карбонитриды, карбобориды и т.п.

10 Нанесение покрытия производят ионно-плазменным осаждением, упомянутое покрытие состоит из микрослоя (подмикрослоя) из скандия, иттрия или редкоземельных металлов – лантана и лантаноидов и множества микрослоев, каждый из которых состоит из переходных металлов гр. IVA-VIA
15 периодической системы(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W,) или их сплавов, твердых растворов элементов внедрения в этих металлах (углерода, азота, бора) и их нитридов, карбидов или боридов, причем один или несколько из этих микрослоев были подвергнуты имплантации высокоэнергетических неметаллических ионов (аргона, азота, углерода, бора).

20 Микрослой из металлов, или многокомпонентного сплава, или соединения металл-неметалл, нанесенные с помощью ионов или нейтральных частиц в среде подходящего инертного газа или реакционного неинертного газа, таких как азот, метан, ацетилен, диборан, должны осаждаться требуемой толщиной, преимущественно 0,1-10 мк.

25 Микрослой может быть дискретным слоем, отличающимся от примыкающего основного материала детали, или другого ранее нанесенного микрослоя, или может составлять с ними некоторую смесь. Каждый микрослой может представлять собой чистый металл, или смесь металлов, если при осаждении активированы одновременно несколько
30 катодов или катоды изготовлены из сплавов. Множество микрослоев подбирается путем напуска в рабочую камеру соответствующей газовой атмосферы и активации соответствующих катодов. Способ нанесения покрытия позволяет выбирать количество и порядок чередования

необходимых слоев и их ионную имплантацию атомами инертного газа или неинертных реакционных газов в зависимости от конкретных требований, которые обусловлены рабочими характеристиками детали и изделия в целом. Например, для лопаток направляющего аппарата компрессоров авиадвигателей важно иметь высокую твердость и износостойкость поверхности, при этом усталостные характеристики основного сплава не являются лимитирующим фактором, так как лопатки не испытывают больших усталостных нагрузок. Рабочие лопатки, напротив очень чувствительны к сохранению уровня усталостных характеристик, так как они подвергаются значительным переменным напряжениям. Поэтому покрытия для направляющих и рабочих лопаток могут иметь различную толщину и количество слоев.

Заявляемый способ предусматривает нанесение как минимум три или четыре функциональных микрослоя:

15 1- адгезионный микрослой (подмикрослой), обеспечивающий прочную связь покрытия с поверхностью детали или микрослоев между собой наносится из катода, состоящего из скандия, иттрия или редкоземельного металла в нейтральном газе и имеет обычно толщину 0,02-0,8 мкм;

20 2- демпфирующий и коррозионностойкий микрослой, обеспечивает релаксацию напряжений между твердыми слоями, возникающие при эрозионном воздействии и сплошность от проникновения коррозионно-активных сред и представляет собой один из переходных металлов IVA-VIA групп или сплавы замещения на основе этих металлов, осаждается в атмосфере нейтрального газа и имеет толщину в диапазоне 0,02-5 мкм;

25 3- армирующий слой, который обеспечивает плавный переход к высокотвердому слою и состоит, в основном, из твердых растворов внедрения азота, бора, углерода на базе переходных металлов второго слоя, осаждается в атмосфере реакционного газа (соответственно азота, или диборана, или метана, или ацетилена при парциальном давлении этих газов $0,05-5 \times 10^{-1}$ Па) и имеет толщину 0,04-10 мкм;

30 4- износостойкий, высокотвердый микрослой, обеспечивающий сопротивление абразивным частицам при эрозии, состоит из фаз внедрения

типа нитридов, боридов, карбидов или их сложных соединений на основе этих же переходных металлов, осаждается в атмосфере соответствующих реакционных газов при парциальном давлении $0,1-5 \times 10^{-1}$ Па и имеет толщину $0,1-12,5$ мкм.

- 5 Осаждение каждого из указанных выше функциональных слоев обеспечивается активацией соответствующего катода, изготовленного из чистого металла или многокомпонентного сплава наносимых металлов, а также изменением парциального давления и состава газа, и соответствующим временем осаждения в заданных условиях.
- 10 Пример микроструктуры заявляемого многослойного покрытия на лопатке компрессора авиадвигателя из титанового сплава приведен на рис.1.
- 15 Одновременно проводится ионная имплантация одного или нескольких микрослоев неметаллическими атомами- аргоном, азотом, углеродом или бором, причем, имплантация должна осуществляться непосредственно в камере ионно-плазменной установки одновременно с процессом осаждения слоя или после осаждения слоя.. Имплантацию проводят ионами с энергией $5 \times 10^3 - 1 \times 10^5$ эВ и дозой облучения (флюенсы) $5 \times 10^{13} - 1 \times 10^{18}$ ион/см².
- 20 Энергия имплантируемых ионов значительно выше энергии ионов, образуемых при нанесении покрытия в камере ионно-плазменной установки. Эти ионы глубоко проникают в кристаллическую решетку осаждаемых металлов или фаз внедрения, вызывают изменение концентрации элементов внедрения, образование твердых растворов, сверхструктурных, нестехиометрических соединений и изменение субмикроструктуры и напряженного состояния микрослоев, повышают адгезионную прочность и сопротивление многослойного покрытия эрозионному износу. При ионной имплантации могут возникать местные пики высоких температур и мгновенное охлаждение этих участков
- 25 поверхности, что также приводит к повышению прочностных и трибологических свойств осажденных микрослоев, подвергнутых имплантации. Пример фрагментов рентгеновских дифрактограмм, полученных после нанесения покрытий с различными видами имплантации
- 30

в камере ионно-плазменной установки приведен на рис.2., а результаты исследования многослойного покрытия методом обратного Резерфордовского рассеяния приведены на рис. 3.

Для уменьшения риска перегрева или коробления детали при ионно-плазменном осаждении покрытий и ионной имплантации, особенно лопаток компрессоров авиадвигателей, желательно использовать источник высокоэнергетических пульсирующих ионов. Ионы, полученные в таком источнике, имеют энергию достаточно высокую для имплантации в кристаллическую решетку осаждаемой фазы, а также для создания высокопрочных соединений. Одновременно мгновенное охлаждение после импульса предотвращает перегрев основного материала детали, сопровождается резким охлаждением облучаемого участка поверхности, вызывает измельчение субструктуры, образование нанокристаллических или аморфизированных структур микрослоев.

Ионная имплантация увеличивает не только сопротивление эрозии и коррозии, но также повышает усталостную прочность деталей, особенно при больших циклах нагружения, т.е. в условиях многоциклового усталости. Это объясняется возникновением сжимающих напряжений на межфазных границах и устойчивых дефектов структуры, связанных с образованием высокодисперсных преципитатов-предвыделений многокомпонентных соединений переменной валентности металлов с неметаллами.

В то же время такие сложные процессы осаждения многослойного покрытия и ионной имплантации могут наводить повышенные внутренние напряжения в поверхностных слоях деталей. Для их более благоприятного распределения необходимо непосредственно после окончания процесса нанесения покрытия проводить дополнительную обработку. После выгрузки деталей из ионно-плазменной установки должна проводиться виброобработка микрошариками для более благоприятного распределения остаточных напряжений и снятия пиковых нагрузок. Такая обработка должна выполняться непосредственно после окончания процесса нанесения покрытия..

Таким образом, заявляемый способ включает в себя следующие процессы:

1. Подготовка поверхности под ионно-плазменное осаждение.
2. Установка катодов из осаждаемых металлов или сплавов.
3. Помещение деталей или подложек в камеру ионно-плазменной установки, оборудованной ионным имплантором.
- 5 4. Ионная очистка поверхности
5. Ионно-плазменное нанесение многослойных покрытий с поддержанием необходимых состава и давления газовых атмосфер внутри установки.
6. Ионная имплантация одного или нескольких слоев в процессе их
- 10 формирования или после нанесения покрытия.
7. Охлаждение и выгрузка деталей.
8. Виброобработка микрошариками по заданному режиму.

Подписи к рисункам и фотографиям.

15

Рис. 1 Микроструктура износостойкого покрытия на лопатке авиадвигателя из сплава на основе титана, $\times 500 \times 2$.

Рис. 2 Фрагменты рентгеновских дифрактограмм покрытий с различными видами имплантации.

20 Рис. 3. Результаты исследования многослойного покрытия методом спектроскопии обратного Резерфордского рассеяния.

Рис. 4. Сравнительные эрозионные испытания лопаток компрессора ГТД по уносу массы.

25 5. Сравнительные эрозионные испытания лопаток компрессора ГТД по износу хорды.

Рис. 6. Результаты усталостных испытаний образцов и лопаток компрессоров с покрытиями и без покрытий.

Рис. 7. Характер износа лопаток с покрытиями и без покрытий после натуральных эрозионных испытаний на авиадвигателе.

Варианты осуществления изобретения.

На практике, ионно-плазменное осаждение металлических ионов с
5 соответствующего металлического катода в среде инертного газа, например, в атмосфере аргона, или для осаждения нитрида металла в атмосфере азота, осуществляется по общим принципам ионно-плазменного осаждения в камере низкого давления с горячим катодом, имеющей значительную разницу потенциалов между горячим катодом и анодом, которым является
10 деталь.

Примеры покрытий, перечисленные в Таблице 1, были приготовлены следующим образом. Ионно-плазменное осаждение и имплантация проводились в установке типа ННВ-6.6, оборудованной дополнительно источником ионной имплантации типа «Пульсар», снабженной оптическими
15 пирометрами высокой точности и системами дозированной подачи нейтральных и реакционных газов в камеру ионно-плазменного осаждения и в имплантор.

Титановые, стальные, или изготовленные из сплава на никелевой основе лопатки компрессоров авиационных двигателей были сначала
20 обработаны в абразивно-жидкостной установке, а затем ионной плазмой аргона в установке ННВ-6,6 между титановым катодом и лопатками, для очистки поверхности лопаток от твердых, жидких или поглощенных газовых примесей.

Рассмотрим подробнее 17 вариант нанесения покрытия. После
25 подготовки поверхности путем абразивно-жидкостной обработки, промывки и сушки, лопатки из сплава типа ВТ6 помещались в камеру ионно-плазменной установки и подвергались ионной очистке в инертном газе, затем проводилось осаждение многослойного покрытия, начиная со скандия.

30 Подмикрослой скандия толщиной 0,3 – 0,8 микрон был осажден на поверхность лопаток под давлением аргона $(0,1 - 2,0) \times 10^{-1}$ Па, при токе нагрева скандиевого катода 10 - 200 ампер для обеспечения температуры 200 - 400 градусов Цельсия и разнице потенциалов 100 - 1000 вольт между

лопатками и скандиевым катодом. В этот раз титановый катод и циркониевый катоды не нагревались. Эта стадия заняла примерно 2 минуты, и лопатки вращались со скоростью 2,5 об/мин. Титановый микрослой толщиной 0,6-1,6 мкм был затем нанесен путем дезактивации скандиевого катода в результате выключения его источника тока и нагрева титанового катода путем приложения тока 20 - 200 ампер и разницы потенциалов 100 - 800 вольт между анодом и лопатками в атмосфере аргона. В течение этой стадии достигалась температура катода до 700 градусов Цельсия. Затем проводилось осаждение титана толщиной 1-2 мкм в азотной атмосфере, которая напускалась в рабочую камеру при парциальном давлении последнего $(0,05-2,0) \times 10^{-1}$ Па. Затем давление повышалось до $(0,1-6,0) \times 10^{-1}$ Па и формировался микрослой нитрида титана толщиной примерно 2-4 мкм. Температура лопаток в процессе всей технологии нанесения покрытия поддерживалась в интервале 480-550 °C для предотвращения каких-либо фазовых изменений в основном материале.

Титановый катод был дезактивирован, а циркониевый катод нагрет до той же температуры с той же плотностью тока и разницей потенциалов, что и в предшествующей стадии осаждения титана. При нанесении слоев нитрида титана и нитрида циркония проводилась ионная имплантация азотом. Вышеперечисленные стадии осаждения были повторены в той же последовательности несколько раз для получения заданной толщины покрытия.

В альтернативных вариантах описанные стадии осаждения титана и циркония могут быть повторены, заменены или поменяны местами на стадии ионного осаждения нитрида титана и (или) нитрида циркония, выполненные в атмосфере азота. Чередование различных микрослоев обеспечивается поочередным нагреванием титанового или циркониевого катодов в атмосфере аргона или азота, или одновременной активацией титанового и циркониевого катодов.

Изменение состава различных слоев одного из вариантов исследованного покрытия, полученного по заявляемому способу, полученное методом обратного Резерфордского рассеяния приведено на

рис.3. Ясно, что требуемая общая толщина покрытия может быть получена благодаря нанесению множества микрослоев, предпочтительно 3 - 20.

В предпочтительных вариантах, каждый или некоторые из микрослоев покрытия на различных стадиях его нанесения подвергают воздействию высокоэнергетического потока ионов аргона, или азота, или углерода, или бора путем контроля атмосферы в ионном имплантаторе, при этом разница потенциалов между электродом ионного имплантатора и лопатками составляет 10 - 50 киловольт.

Ионные импланторы известны в данной области производства. В нашем случае, ионный имплантор типа «Пульсар» обеспечивается дугой низкого давления между экранированным катодным пятном и расширенной анодной частью разряда. Дуга вырабатывает ток неметаллических ионов аргона или реакционной газовой среды, впрыскиваемой в имплантор с созданной эмиссионной поверхности анодной плазмы. Эмиссия металлических ионов катода имплантатора незначительна, т.к. катод не нагревается. Далее, экранирование катодного пятна предотвращает его взаимодействие с анодной плазмой и снижает загрязнение газоразрядной плазмы металлическими ионами. Поэтому только ионы дуговой анодной плазмы входят в оптическую систему, которая образует пучок высокоэнергетических ионов. Плазма содержит менее 0,1 % металлических ионов. В процессе, соответствующем данному изобретению, использовались

следующие параметры:

	Ускоряющее напряжение	до 50 kV
	Ток ионного пучка: в импульсе	1 A
25	средний	50 mA
	Поперечное сечение пучка:	широкий пучок 150 см ² конвергентный пучок 5 см ²
	Длительность импульса	1x10 ⁻³ секунд
	Частота повторения	1 - 50 сек ⁻¹

30 Пучок ионов азота, или бора, или углерода, или аргона, исходящий от испускающего электрода, ускоряется через ускоряющий электрод и через выходной электрод направляются на деталь, чтобы внедряться, как это требуется, на отдельные микрослои осаждаемого покрытия.

Таблица 1 дает структурный порядок микрослоев и состав образцов покрытых деталей в соответствии с данным изобретением.

Таблица 1.

№ образца	Состав материала детали	Количество микрослоев в покрытии	Общая толщина покрытия (микрон)	Материал и порядок нанесения
1	Сталь нержавеющая	8	24-30	Ti, Zr, TiN, ZrN
2	Сплав титана	8	16-20	Ti, Zr, TiN, ZrN
3	Сплав титана	8	20-22	Ti, Zr, TiN, ZrN
4	Сплав на основе никеля	6	12-15	Ti, Zr, Mo, TiN, ZrN
5	Сплав на основе никеля	12	15-18	Ti, Zr, TiN, ZrN
6	Сплав титана	4	8-12	Ti, TiN, Zr, ZrN
7	Сплав на основе никеля	4	8-12	Ti, Zr, TiN, ZrN, B
8	Сталь нержавеющая	4	6-10	Ti, Zr, ZrN
9	Сплав титана	8	12-16	Sc, Ti, Zr, TiN, Zr, ZrN + Ar, Sc, ZrN + Ar
10	Сталь нержавеющая	8	10-12	Sc, Ti, Zr, TiN, +N, ZrN + N
11	Сплав титана	8	6-8	Ti, TiN, ZrN, +Ar
12	Инструментальная сталь	3	3-5	WC, Ti, TiC, ZrC
13	Сплав никеля	2	4-6	Y, Ti, TiN + Ar
14	Сплав титана	12	14-18	Sc, Ti, TiN, +N, Ti, +N, Zr, TiN, Zr + N
15	Сплав никеля	20	18-22	P3M, Zr, ZrN, +Ar, Zr, ZrN, +Ar, Ti, TiN + Ar
16	Сплав титана	36	18-22	Sc, Ti, TiN, +N, Zr, ZrN, Ti, TiN, +N, Ti, TiN, +N, Zr, ZrN

17	Сплав Ti-6Al-4V	16	14-18	Sc,Ti, TiN,+N, Zr, ZrN,+N,Ti, TiN
18	Сплав титана	30	28-32	Sc,Ti,TiN,+N, ZrN,TiN,Zr,+N,Ti, ZrN, TiN+Ar
19	Сплав титана	42	16-20	Cr,Cr ₃ C ₂ ,ZrC+C,Z r,ZrC,+C,ZrC, Cr ₃ C ₂ ,ZrC
20	Сплав титана	56	14-18	Y,Ti,TiC,+C,Ti, ZrC,+C,ZrC,+C,Ti C,+C, ZrC, TiC+C,ZrC, TiC,ZrC
21	Сплав титана	36	14-20	Y,Zr,ZrC,+C,Zr,Ti C,+C,Ti, TiC,+C,Zr, ZrC

Примечание: + C, +N, +Ar - имплантация ионов углерода, или азота, или аргона соответственно, слои наносят в указанном порядке несколько раз.

- 5 Эрозионная стойкость комплексных многослойных покрытий, полученных по заявляемому способу из циркония, титана и их нитридов при испытании компрессорных лопаток из сплава типа Ti-6Al-4V с имплантацией ионов азота, по сравнению со стойкостью лопаток без покрытий показана на рис.4 и рис 5. Условия испытаний указаны на рисунках.

Износостойкость покрытий, имеющих одинаковое количество слоев и толщину 12-16 мк, подвергнутых и не подвергнутых ионной имплантации азотом или углеродом приведены ниже.

1. Сплав BT8(сплав Ti-6Al-3.5Mo-0.5Zr) без покрытия = 1,0
2. Покрытие на сплаве BT8 - Sc-Ti-TiN-Zr-ZrN = 0,12
3. Покрытие на сплаве BT8- Sc-Cr-Cr₂C₃-Zr-ZrC = 0,26
4. Покрытие на сплаве BT8- Sc-Ti-TiN+N-Zr-ZrN+N = 0,014
5. Покрытие на сплаве BT8-Sc-Cr-Cr₂C₃+C-Zr-ZrC+C = 0,037

Условия испытания:

- скорость воздушно-абразивного потока- 120 м/сек,
- температура испытаний - комнатная,
- 5 • абразив -кварцевый песок фракции 10мкм,
- количество абразива-10 кг
- угол атаки 20 градусов
- варианты 4 и 5 с имплантацией (+) соответственно азотом и углеродом
- 10 • износостойкость определялась по потерям массы, которые относились к испытаниям сплава без покрытия

Коррозионные испытания.

15 Стальные и титановые лопатки без покрытий и с многослойным покрытием по заявляемому способу были подвергнуты испытаниям на коррозию следующим методом.

Титановые лопатки были нагреты при 300 градусах Цельсия, а лопатки из нержавеющей стали при 420 градусах в камере в течение 1 часа.

20 Затем лопатки были охлаждены в 3% растворе хлорида натрия, выдержаны во влажной камере в течение 23 часов, и цикл был повторен 10 раз. Целью этих испытаний было смоделировать работу лопаток в течение 2 лет в условиях тропического морского климата. Оценка сопротивления коррозии производилась визуальным осмотром лопаток после каждого цикла и путем

25 определения изменения массы во время и после коррозионных испытаний.

Результаты показали, что непокрытые лопатки имели среднее изменение массы в 1,3 г/м, в отличие от покрытых лопаток, которые не имели коррозии по визуальной оценке, а также изменений массы.

Испытания на коррозию также проводились в климатической камере

30 при температуре 35°С в парах 3 % раствора поваренной соли в течение 3 суток для оценки коррозионных повреждений на питтинговую коррозию на перелопатки (имитация стояночной коррозии), данные усреднялись по 8 лопаткам и приведены ниже:

1. Лопатки без покрытия - более 20 питтингов на пере,
 2. Лопатки с серийным покрытием нитрида титана - 9-12 питтингов,
 3. Лопатки с многослойным покрытием с имплантацией аргоном
- 5 по настоящей заявке -1-3 питтинга.

Проведенные испытания на усталость лопаток с предпочтительными покрытиями и лопаток без покрытий показали, что усталостная прочность лопаток после нанесения покрытий практически не изменяется, остается на
10 высоком уровне и обеспечивает необходимую долговечность детали (рис.6). Условия испытаний лопаток на усталостную прочность соответствовали реальным параметрам при эксплуатации авиадвигателей.

После проведения комплекса лабораторных испытаний были выполнены испытания на натурных двигателях с вбросом абразива с
15 размерами частиц 100-200мк и количеством 1,2кг/час. Эти испытания также показали существенное повышение эрозионной стойкости лопаток направляющего аппарата и ротора компрессора авиадвигателя в жестких условиях по сравнению с непокрытыми лопатками. Внешний вид и характер повреждений поверхности показан на рис. 7.

20

Промышленная применимость.

Заявляемое изобретение возможно использовать для повышения долговечности и надежности изделий путем нанесения износостойких и
25 коррозионностойких покрытий на детали в различных отраслях машиностроения, а также для ремонта и восстановления изношенных деталей. В частности, получены положительные результаты по восстановлению изношенных лопаток и увеличению долговечности и ресурса компрессоров авиационных двигателей. Технологии, основанные на
30 заявляемом способе нанесения покрытий, могут быть использованы и в других отраслях промышленности: при производстве товаров народного потребления, бытовой техники, спортивного инвентаря.

Формула изобретения

Мы заявляем:

- 5 1. Способ нанесения износостойких покрытий, состоящих из множества микрослоев, каждый из которых состоит из следующих материалов: металлов IVA-VIA групп, их сплавов, фаз внедрения на их основе и где один или более из указанных микрослоев подвергается имплантации высокоэнергетических неметаллических ионов, а также способ
- 10 повышения долговечности деталей путем указанного нанесения покрытия и последующей их виброобработки микрошариками; указанный способ включает:
- (1) размещение указанных деталей в качестве анода внутри камеры ионно-плазменного осаждения;
- 15 (2) размещение катода, состоящего из указанных металлов, сплавов этих металлов;
- (3) обеспечение указанной камеры атмосферой газа, выбранного из группы нейтральных и реакционных газов и их смесей;
- (4) осуществление ионной очистки поверхности деталей;
- 20 (5) осуществление избирательного ионно-плазменного осаждения множества микрослоев, состоящих из металлов, сплавов этих металлов или фаз внедрения на их основе;
- (6) обработка одного или более указанных микрослоев путем имплантации высокоэнергетических неметаллических ионов;
- 25 (7) охлаждение и выгрузку детали или изделия из указанной камеры и виброобработку микрошариками.
2. Способ по пункту 1, где указанные детали(1) или изделия выбираются из титана, сплавов титана, сталей или сплавов на основе никеля;
3. Способ, определенный в п.1, где указанные катоды(2) выбираются
- 30 из сплавов титана, сталей или сплавов на основе никеля, которые после осаждения дают состав, аналогичный основе материала детали;
4. Способ по п.1, где указанное множество микрослоев (5) выбирается из чисел 3-500, причем увеличение количества слоев достигается

чередованием слоев указанных металлов, сплавов этих металлов и фаз внедрения на их основе;

5. Способ по п.4, где толщины указанных микрослоев находятся в соотношении $(0,02-0,5):(0,04-10):(0,1-12,5)$, а толщины первых трех слоев металла, сплава на его основе и фазы внедрения находятся в соотношении 1:2:2,5;
6. Способ по п. 1, где включающий осаждение микрослоя из скандия, иттрия или редкоземельного металла, толщиной 0,02-0,08мк после ионной очистки(4) до начала стадии (5);
- 10 7. Способ по п.1, где реакционными газами являются азот, ацетилен, метан или диборан;
8. Способ по п.7, где формирование слоев сплавов и фаз внедрения обеспечивается соотношением парциальных давлений реакционных газов $(0,005-0,2;0,01-7,0)10^{-1}$ Па;
- 15 9. Способ по п1, где ионную имплантацию проводят ионами аргона, или азота, или углерода, или бора при ускоряющих напряжениях 10-50 кв, дозах облучения $10^{14}-10^{18}$ ион/см² и энергией ионов $5,10^3-1,10^5$ эв.
10. Способ по п. 1, где виброобработку микрошариками диаметром 0,5-5,0мм проводят при амплитуде 2-8мм не позднее, чем через 10-60мин. после
- 20 окончания процесса нанесения покрытия;
11. Способ по п.1, где указанная стадия ионно-плазменного осаждения(5) /включает избирательное осаждение:
- (а) осаждение микрослоя скандия в атмосфере аргона,
- (б) осаждение титанового микрослоя в атмосфере аргона,
- 25 (в) осаждение и имплантацию азотом микрослоя твердого раствора азота в титане в смеси азота и аргона,
- (г) осаждение и имплантацию азотом микрослоя нитрида титана в атмосфере азота,
- (д) осаждение микрослоя циркония в аргоне,
- 30 (ж) осаждение и имплантация азотом твердого раствора азота в цирконии в атмосфере смеси азота и аргона,
- (з) осаждение и имплантация азотом нитрида циркония в атмосфере азота,

(и) повторение указанных стадий (б) - (з) для получения указанного множества микрослоев.

12. Способ по п. 1, где указанная стадия осаждения(5) избирательно включает:

5 (а) осаждение первого микрослоя сплавов титана и циркония в указанном инертном газе,

(б) осаждение и имплантацию азотом сплавов титана и циркония с азотом в смеси инертного газа и азота,

10 (в) осаждение и имплантация азотом нитридов титана и циркония в атмосфере азота,

(г) повторение указанных стадий (а)- (в) для получения необходимого множества слоев.

(д) ионная имплантация аргоном нанесенного многослойного покрытия.

13. Способ по п. 12, где стадия (б) включает осаждение сплавов титана и
15 циркония с углеродом в смеси инертного газа с ацетиленом или метаном, а стадия (в) осаждение и имплантацию углеродом карбидов титана и циркония в атмосфере ацетилена или метана

14. Способ по п.12, где стадия (б) включает осаждение сплавов титана и циркония с бором в смеси инертного газа с дибораном, а стадия (в)
20 осаждение и имплантацию бором боридов титана и циркония.

15. Способ по п.1, где указанные детали являются лопатками компрессоров газовой турбины или ее частями.

ИЗМЕНЁННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

[получена Международным бюро 2 октября 2000 (02.10.00); первоначально заявленные пункты 1-15 формулы изобретения заменены новыми пунктами 1-16 формулы изобретения (4 страницы)]

1. Способ нанесения износостойких покрытий на металлические поверхности деталей и изделий, указанный способ включает:

- (i) предусмотрение камеры ионно-плазменного осаждения;
- (ii) размещение обрабатываемых деталей или изделий в качестве анода внутри указанной камеры ионно-плазменного осаждения;
- (iii) размещение в указанной камере катодов, состоящих из металлов IVA-VIA групп и/или сплавов этих металлов;
- (iv) создание в указанной камере атмосферы газа, выбранного из группы нейтральных и реакционных газов и их смесей;
- (v) осуществление, при необходимости, ионной очистки поверхности деталей или изделий;
- (vi) осуществление избирательного ионно-плазменного осаждения множества слоев покрытия, причем по меньшей мере один слой (а) состоит из указанных металлов, их смесей или сплавов замещения, второй слой (в) из растворов неметаллических атомов азота, углерода, бора в этих металлах и третий слой (с) из химических соединений указанных металлов с неметаллами в виде нитридов, карбидов, боридов и их смесей;
- (vii) обработку одного и более указанных слоев путем имплантации в них высокоэнергетических неметаллических ионов;
- (viii) охлаждение и выгрузку деталей или изделий из указанной камеры.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что детали или изделия после охлаждения и выгрузки подвергают виброобработке микрошариками.

3. Способ по п. 1, где указанные детали или изделия изготовлены из титана, сплавов титана, сталей или сплавов на основе никеля.

4. Способ по п. 1, где указанные катоды выбираются из сплавов титана, сталей или сплавов на основе никеля, которые после охлаждения дают состав, аналогичный основе материала детали или изделия.

5. Способ по п. 1, где множество слоев покрытия составляет от 3 до 500, причем указанные слои а, в, с последовательно чередуют.

6. Способ по п. 4, где толщины указанных слоев а, в, с находятся в соотношении 1,0:2,0:2,5.

7. Способ по п. 1, включающий предварительное осаждение микрослоя из скандия, иттрия или редкоземельного металла, толщиной 0,02 - 0,08 мк до начала стадии избирательного осаждения слоев (vi).

8. Способ по п. 1, где реакционными газами являются азот, ацетилен, метан или диборан.

9. Способ по п. 1, где ионную имплантацию проводят ионами аргона или азота, или углерода, или бора при ускоряющих напряжениях 10-50 кВ, дозах облучения 10^{14} - 10^{18} ион/см² и энергией ионов $5 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^5$ эВ.

10. Способ по п. 1, где указанная стадия ионно-плазменного осаждения (vi) включает:

- (а) осаждение слоя скандия в атмосфере аргона,
- (б) осаждение титанового слоя в атмосфере аргона,
- (в) осаждение и имплантацию азотом слоя твердого раствора азота в титане в газовой смеси азота и аргона,
- (г) осаждение и имплантацию азотом слоя нитрида титана в атмосфере азота,
- (д) осаждение слоя циркония в аргоне.

(ж) осаждение и имплантацию азотом твердого раствора азота в цирконии в атмосфере смеси азота и аргона,

(з) осаждение и имплантацию азотом нитрида циркония в атмосфере азота,

(и) повторение указанных стадий (б) - (з) для получения необходимого множества слоев.

11. Способ по п. 1, где указанная стадия осаждения (vi) включает:

(а) осаждение первого слоя сплавов титана и циркония в инертном газе,

(б) осаждение и имплантацию азотом сплавов титана и циркония с азотом в смеси инертного газа и азота,

(в) осаждение и имплантацию азотом нитридов титана и циркония в атмосфере азота,

(г) повторение указанных стадий (а) - (в) для получения необходимого множества слоев,

(д) ионную имплантацию аргоном нанесенного многослойного покрытия.

12. Способ по п. 1, где указанная стадия осаждения (vi) включает:

(а) осаждение слоя сплавов титана и циркония в инертном газе,

(б) осаждение сплавов титана и циркония с бором в смеси инертного газа с дибораном,

(в) осаждение и имплантацию бором боридов титана и циркония,

(г) повторение указанных стадий (а) - (в) для получения необходимого множества слоев,

(д) ионную имплантацию аргоном нанесенного многослойного покрытия.

13. Способ по п. 1, где указанные детали являются лопатками компрессоров газовой турбины или ее частями.

14. Изнотойкое покрытие металлических поверхностей, включающее нанесенные на поверхность ионно-плазменным осаждением по меньшей мере один

слой из металла IVA-VIA групп, их смесей или сплавов замещения, по меньшей мере один слой из растворов неметаллических атомов азота, углерода, бора в указанных металлах, по меньшей мере один слой из химических соединений указанных металлов, с неметаллами в виде нитридов, карбидов, боридов и их смесей в по меньшей мере один из любых указанных слоев имплантированы высокоэнергетические неметаллические ионы, выбранные из группы, включающей ионы аргона, азота, углерода или бора.

15. Детали и изделия, имеющие покрытие, нанесенное способом по любому из п.п. 1-12.

16. Детали и изделия, имеющие покрытие согласно п. 14.

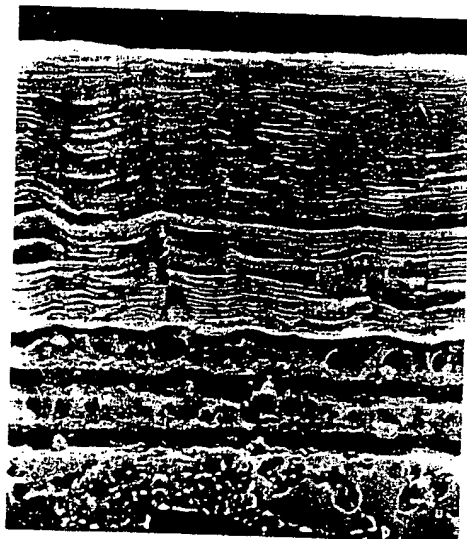


Рис. 1 Микроструктура износостойкого покрытия на лопатке
авиадвигателя из сплава титана, $\times 500 \times 2$

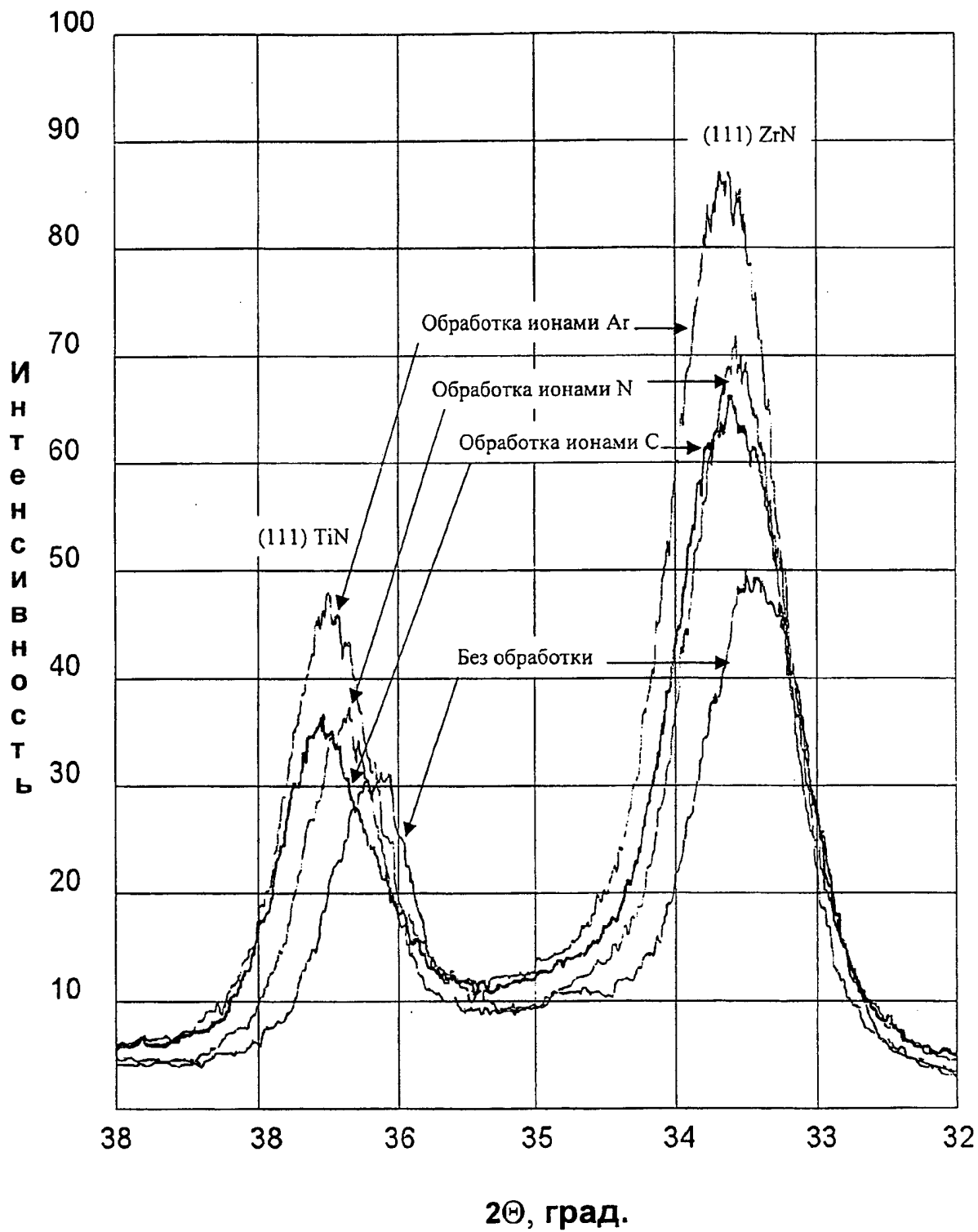
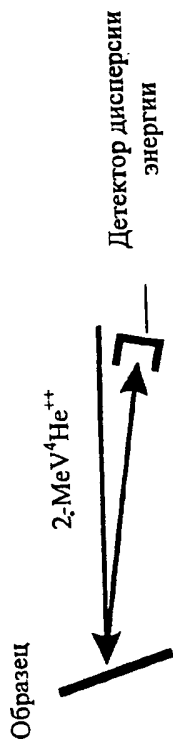


Рис. 2

Многослойная структура покрытия Определенная с помощью спектроскопа обратного рассеивания Резерфорда



- Функция энергии обратного рассеивания ионов по массе рассеивающихся атомов, углу рассеивания и глубине под поверхностью (через потери энергии)
- Развертка спектра обратного рассеивания показывает распределение состава под глубине

Профиль состава
внешнего слоя покрытия

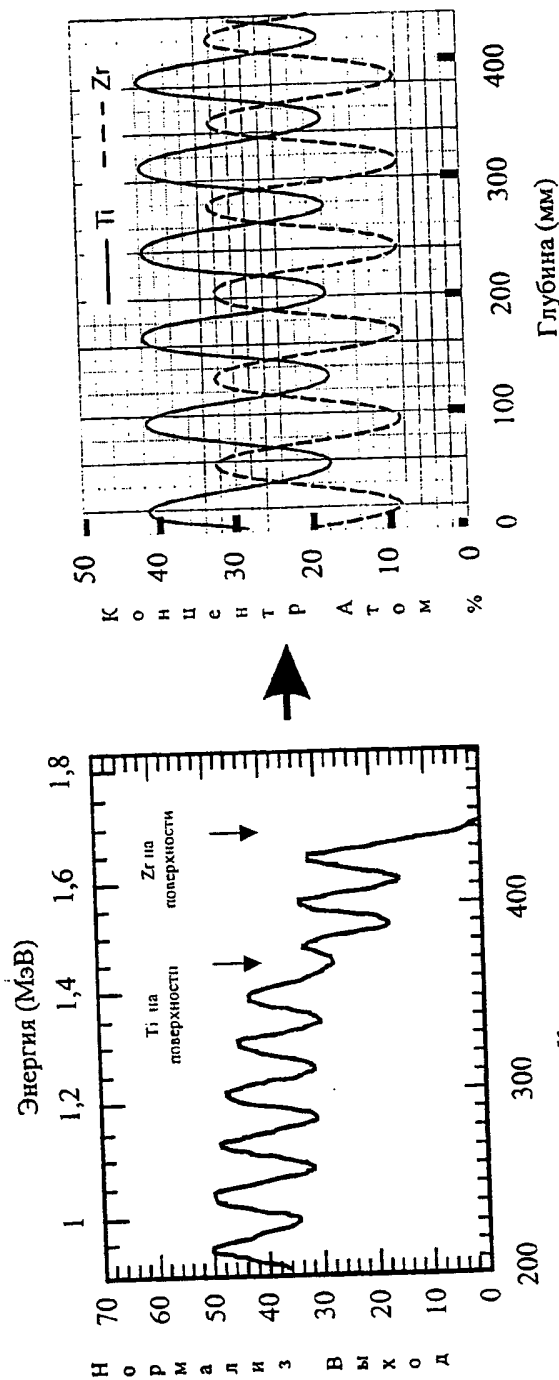
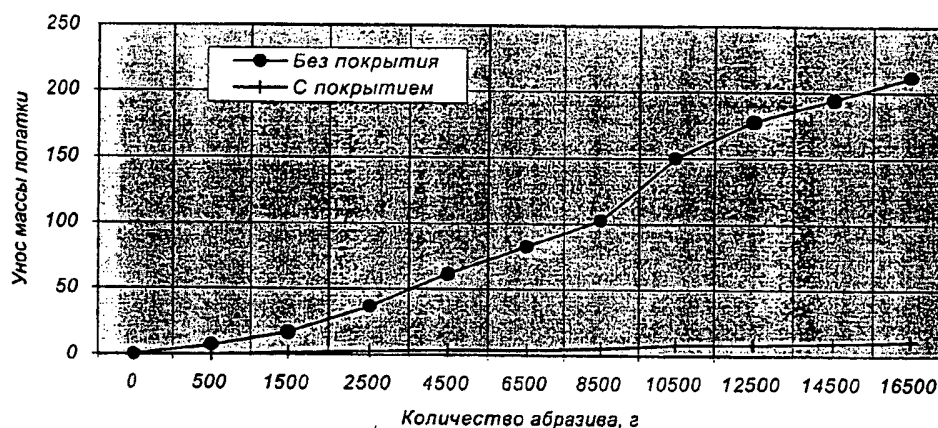


Рис. 3

№ исп	Масса абразива, г	Вес лопатки, г		Унос массы лопатки, мг		Суммарный унос, мг	
		Без покрытия	С покрытием	Без покрытия	С покрытием	Без покрытия	С покрытием
0	0	25,93467	26,68606	0	0	0	0
1	500	25,92766	26,68604	7,01	0,02	7,01	0,02
2	1500	25,9176	26,68412	10,06	1,92	17,07	1,94
3	2500	25,89843	26,68318	19,17	0,94	36,24	2,88
4	4500	25,87291	26,68266	25,52	0,52	61,76	3,4
5	6500	25,85201	26,68203	20,9	0,63	82,66	4,03
6	8500	25,83202	26,68087	19,99	1,16	102,65	5,19
7	10500	25,78469	26,67814	47,33	2,73	149,98	7,92
8	12500	25,75645	26,67761	28,24	0,53	178,22	8,45
9	14500	25,74019	26,6761	16,26	1,51	194,48	9,96
10	16500	25,72354	26,67494	16,65	1,16	211,13	11,12

Сравнительное эрозионное испытание лопаток компрессора ГТД по "уносу массы"



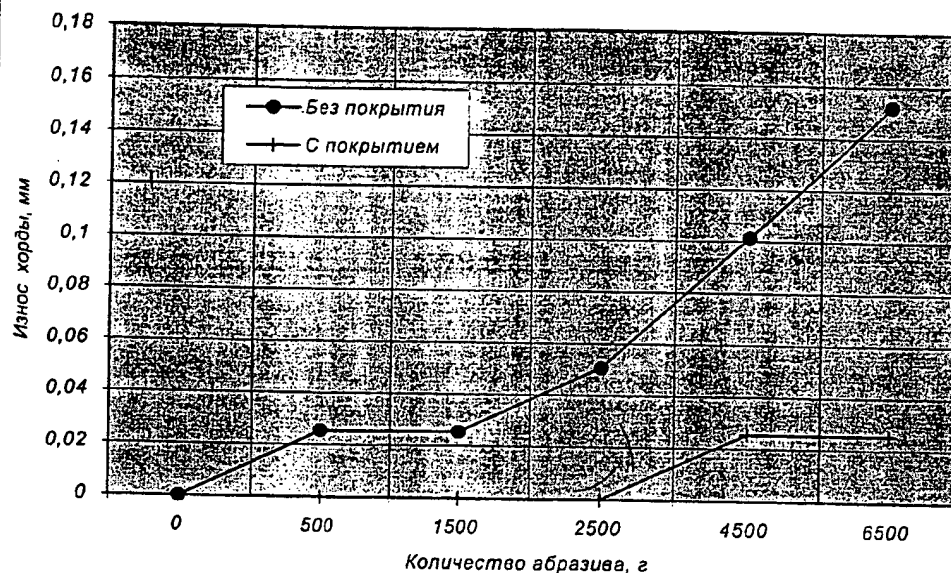
Условия испытания:

Скорость потока	212 м/с
Температура воздуха	20°C
Абразивный материал	Кремниевый песок, Основная фракция 10мкм
Угол атаки	20° к средней линии хорды

Рис. 4

№ исп	Масса абразива, г	Хорда		Износ хорды, мм		Сум. износ хорды, мм	
		Без покрытия	С покрытием	Без покрытия	С покрытием	Без покрытия	С покрытием
0	0	34,798	35,0012	0	0	0	0
1	500	34,7726	35,0012	0,0254	0	0,0254	0
2	1500	34,7726	35,0012	0	0	0,0254	0
3	2500	34,7472	35,0012	0,0254	0	0,0508	0
4	4500	34,6964	34,9758	0,0508	0,0254	0,1016	0,0254
5	6500	34,6456	34,9758	0,0508	0	0,1524	0,0254

Сравнительное эрозионное испытание лопаток компрессора ГТД по износу хорды



Условия испытания:

Скорость потока	212 м/с
Температура воздуха	20°C
Абразивный материал	Кремниевый песок, Основная фракция 10мкм
Угол атаки	20° к средней линии хорды

Рис. 5

Влияние покрытия на усталостную прочность лопаток компрессора ГТД

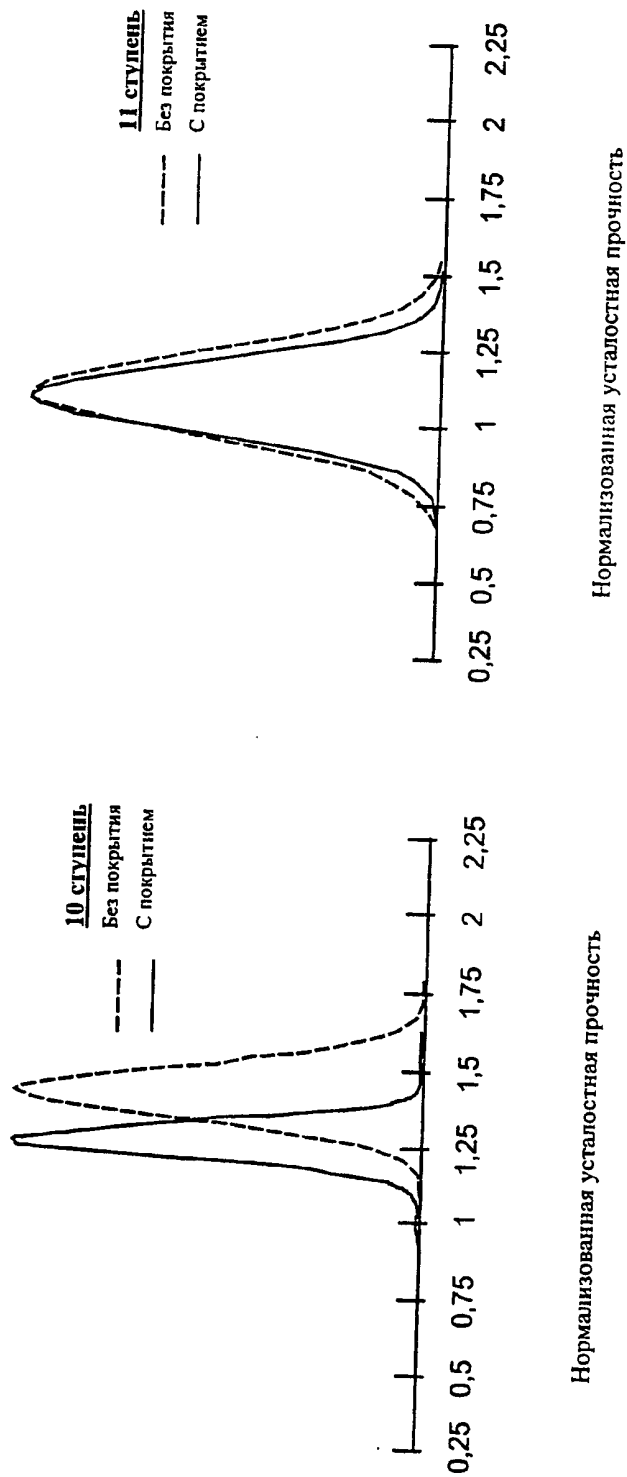


Рис. 6

Влияние покрытия на усталостную прочность образцов материала
лопаток ГТД

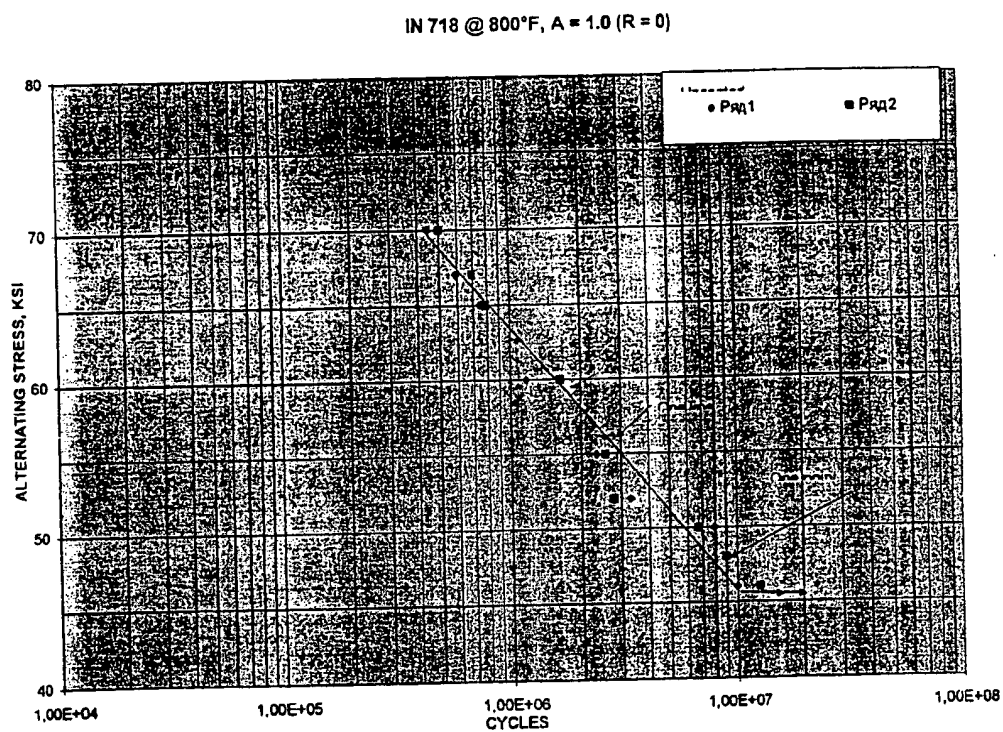


Рис. 6а

Лопатки компрессора с покрытием и без покрытия после эрозийного испытания в составе ГТД

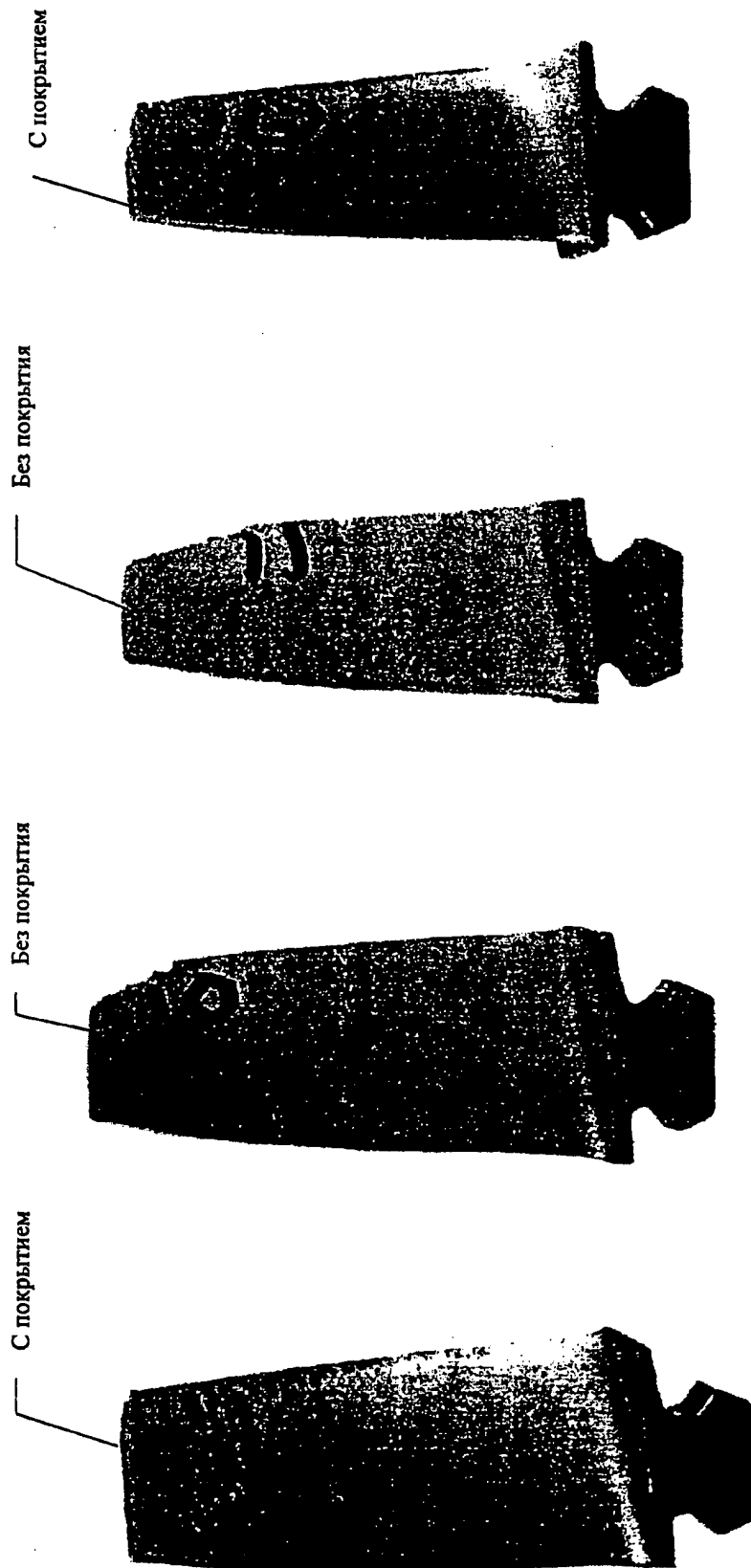


Рис. 7а